

Reference "N" in form 892

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-91058

(P2003-91058A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

G 0 3 C 7/38

G 0 3 C 7/38

2 H 0 1 6

7/392

7/392

A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-284834(P2001-284834)

(22) 出願日 平成13年9月19日 (2001.9.19)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 杉田 修一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 杉野 元昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

Fターム(参考) 2H016 BD05 BE03 BF06

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

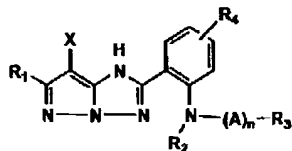
(57) 【要約】

【課題】 色再現性、発色性に優れ、しかもマゼンタ色素画像の光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式 (M-1) で表されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(M-1)



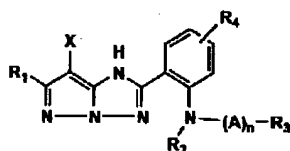
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式(M-1)で表されるマゼンタカブラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化1】

一般式(M-1)

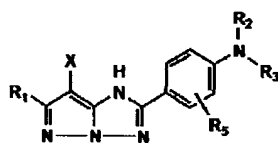


〔式中、R<sub>1</sub>は置換基を表し、Aはカルボニル基、スルホニル基を表し、nは0または1の整数を表す。R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ、アルキル基またはアリール基を表し、また、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は環を形成してもよい。R<sub>4</sub>は水素原子または置換基を表し、R<sub>4</sub>が複数存在する場合同じであっても異なってもよい。Xはハロゲン原子を表す。〕

【請求項2】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式(M-2)で表されるマゼンタカブラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化2】

一般式(M-2)



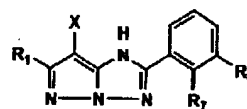
〔式中、R<sub>1</sub>は置換基を表し、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ、アルキル基またはアリール基を表し、また、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は環を形成してもよい。R<sub>5</sub>は水素原子または置換基を表し、R<sub>5</sub>が複数存在する場合同じであっても異なってもよい。Xはハロゲン原子を表す。〕

【請求項3】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、下記一般式(M-3)で表されるマゼンタカブラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化3】

2

一般式(M-3)

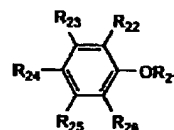


〔式中、R<sub>1</sub>は置換基を表し、R<sub>6</sub>は置換基を表し、R<sub>7</sub>は電子供与性基を表す。Xはハロゲン原子を表す。〕

【請求項4】 前記緑感性ハロゲン化銀乳剤層に下記一般式〔A〕で表される化合物および一般式〔B〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする請求項1、2または3記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【化4】

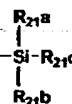
一般式(A)



〔式中、R<sub>21</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基または下記残基を表す。〕

## 【化5】

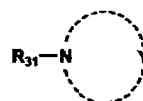
一般式〔α〕



30 ここでR<sub>21a</sub>、R<sub>21b</sub>およびR<sub>21c</sub>はそれぞれ、一価の有機基を表す。R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>およびR<sub>26</sub>はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、またはベンゼン環に置換可能な基を表す。またR<sub>21</sub>~R<sub>26</sub>は互いに結合して5または6員環を形成してもよい。〕

## 【化6】

一般式〔B〕



〔式中、R<sub>31</sub>は脂肪族基または芳香族基を表し、Yは窒素原子と共に5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マゼンタカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは特定のピラゾロアゾール系マゼンタカブラーを含有することによって、色再現性及び発色性が優れ、更

に、光に対して安定な色素画像が得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）において、一般に用いられるカプラーとしては、開鎖ケトメチレン系化合物からなるイエローカプラー、ピラゾロン系化合物、ピラゾロアゾール系化合物からなるマゼンタカプラー、フェノール系化合物、ナフトール系化合物からなるシアンカプラー等が知られている。従来より、5-ピラゾロン化合物がマゼンタカプラーとしてよく使用されている。

【0003】公知のピラゾロンマゼンタカプラーとしては、米国特許第2,600,788号、同第3,519,429号、特開昭49-111631号、同57-35858号等に記載されている。しかし、ザ・セオリ・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス（The Theory of the Photographic Process）、マクミラン社、4版（1977）、356～358頁、ファインケミカル、シー・エム・シー社刊、14巻、8号、38～41頁、日本写真学会・昭和60年度年次大会講演要旨集、108～110頁に記載されている如く、ピラゾロンマゼンタカプラーより形成される色素には好ましくない副吸収があり、その改良が望まれている。

【0004】一方、ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーより形成される色素には副吸収がなく、このカプラーが良好なカプラーであることは、上記文献に、また米国特許第3,725,067号、同第3,758,309号、同第3,810,761号等にも記載されている。しかしながら、これらのピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、カラー写真感光材料、特にプリント系カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものであった。

【0005】従来から光に対する堅牢性を改良するための研究が行われてきた。例えば特開昭59-125732号、同61-282845号、同61-292639号、同61-279855号にはピラゾロアゾール系マゼンタカプラーに、フェノール系化合物又はフェニルエーテル化合物を併用し堅牢性を改良する技術が、特開昭61-72246号、同62-208048号、同62-157031号、同63-163351号にはアミン系化合物を併用し堅牢性を改良する技術がそれぞれ開示されている。

【0006】更に特開昭63-24256号には、アルキルオキシフェニルオキシ基を有するピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが提案されている。

【0007】しかし、上記技術においても、ピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性は不十分であり、その改良が望

まれていた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、色再現性、発色性に優れ、しかもマゼンタ色素画像の光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0010】1. 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、前記一般式（M-1）で表されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】2. 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、前記一般式（M-2）で表されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0012】3. 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、前記一般式（M-3）で表されるマゼンタカプラーの少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0013】4. 前記緑感性ハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔A〕で表される化合物および一般式〔B〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有していることを特徴とする前記1、2または3記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の前記一般式（M-1）～一般式（M-3）で表されるマゼンタカプラーについて説明する。

【0015】R<sub>1</sub>で表される置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ベンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）、複素環残基（例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル

基、ヒラゾリル基、テトラゾリル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ベンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、ヘキシルスルホニルアミノ基、シクロヘキシルスルホニルアミノ基、オクチルスルホニルアミノ基、ドデシルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、ペンタデシルウレイド基、オクタデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ベンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ベンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ベンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、

ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。R<sub>1</sub>において好ましいものはアルキル基であり、特に好ましくはtert-ブチル基である。

【0016】R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表されるアルキル基として例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ベンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられる。

【0017】R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表されるアリール基として例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0018】R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>で表される置換基としてはR<sub>1</sub>で表される置換基と同様の基が挙げられる。これらのうちで好ましいものはアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基であり、特に好ましくはウレイド基である。

【0019】R<sub>7</sub>で表される電子供与性基としては、Hammettの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.1以下の置換基であり、藤田稔大編，“化学の領域増刊122号 薬物の構造活性相関”，96~103頁(1979) 南江堂などに記載されている。Hammettの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.1以下の置換基として例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、アニリノ基、モルホリノ基等)、ヒドロキシル基等が挙げられる。R<sub>7</sub>において好ましいものはメチル基である。

【0020】以上の基はいずれも置換基を有してもよく、置換基としてはR<sub>1</sub>と同様の基が挙げられる。

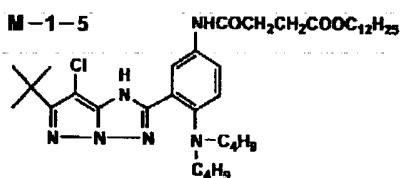
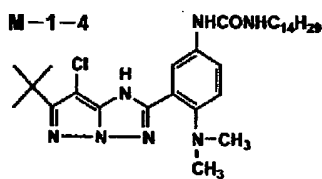
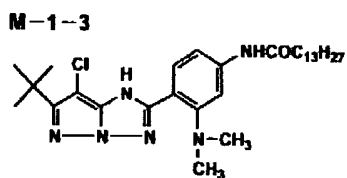
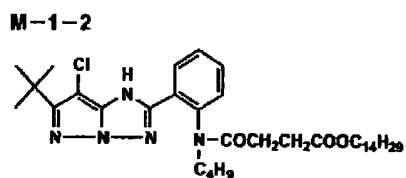
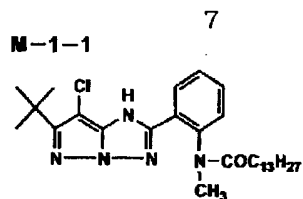
【0021】Xで表されるハロゲン原子のうち好ましいものは塩素原子である。以下に、本発明の一般式(M-1)~(M-3)で表されるマゼンタカプラーの代表的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0022】

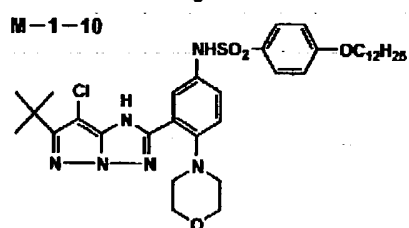
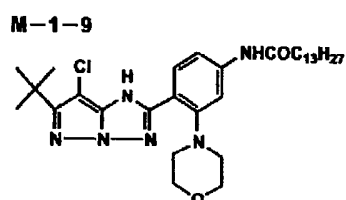
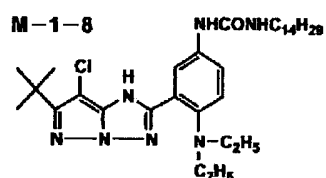
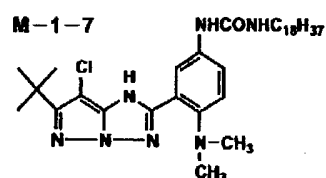
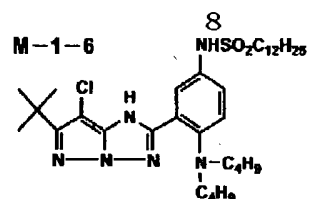
【化7】

(5)

特開2003-91058



【0023】  
【化8】



10

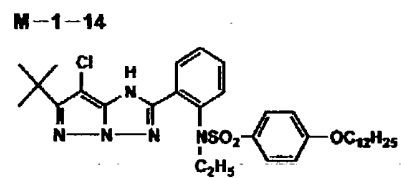
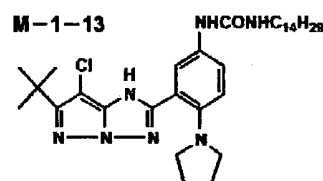
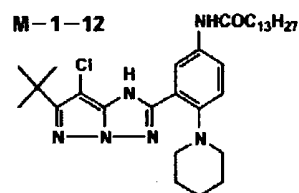
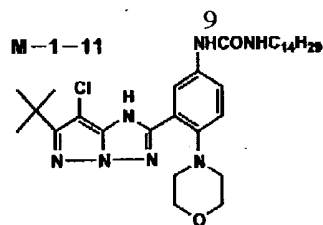
20

30

【0024】  
【化9】

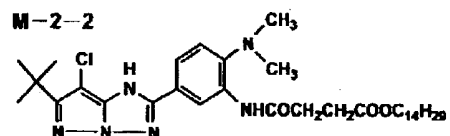
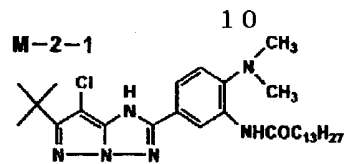
(6)

特開2003-91058

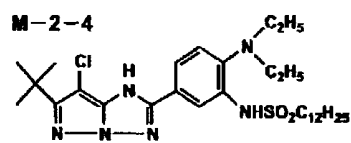
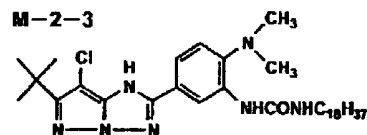


【0025】

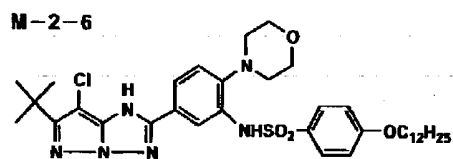
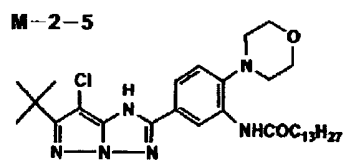
【化10】



10



20



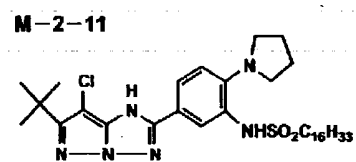
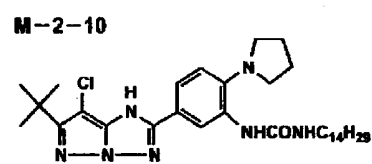
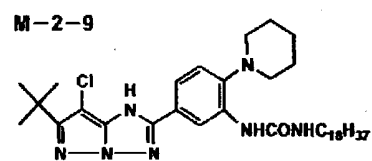
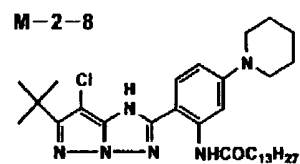
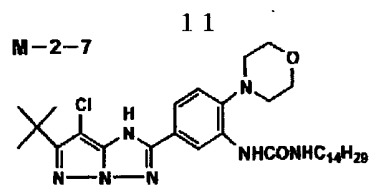
【0026】

30

【化11】

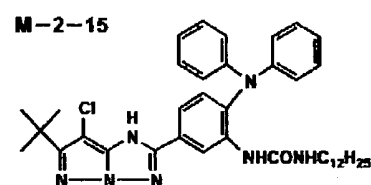
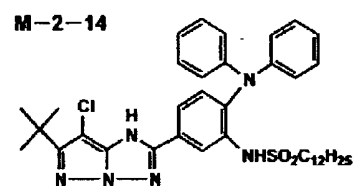
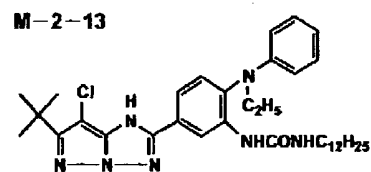
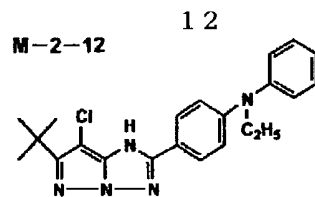
(7)

特開2003-91058



【0027】

【化12】



【0028】

【化13】

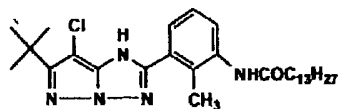
30

(8)

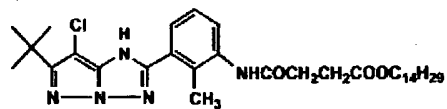
特開2003-91058

13

M-3-1



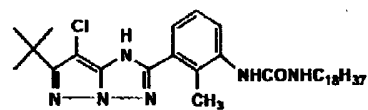
M-3-2



M-3-3



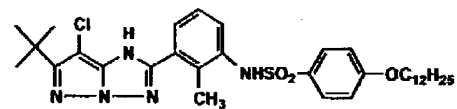
M-3-4



M-3-5



M-3-6

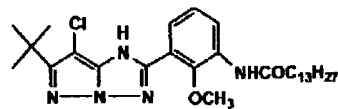


【0029】

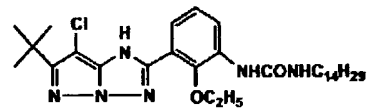
【化14】

14

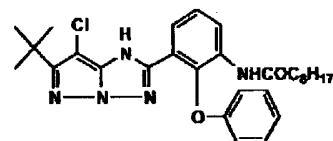
M-3-7



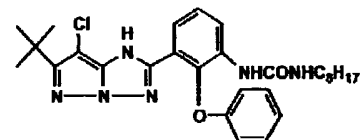
M-3-8



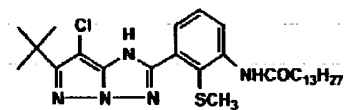
M-3-9



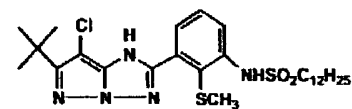
M-3-10



M-3-11



M-3-12

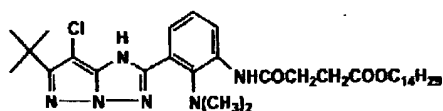


【0030】

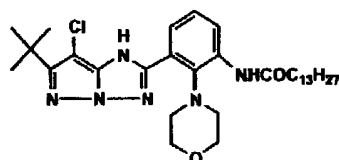
【化15】

15

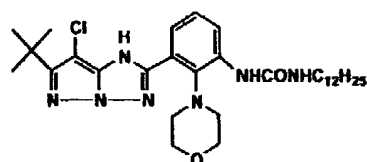
M-3-13



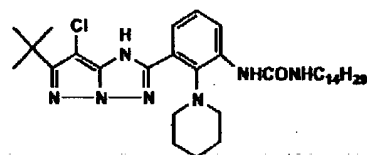
M-3-14



M-3-15



M-3-16



【0031】本発明の前記一般式 (M-1) ~ 一般式 (M-3) で表されるマゼンタカプラーは、ジャーナル\*

16  
\* オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ (Journal of the Chemical Society), パーキン (Perkin) I (1977), 2047~2052、米国特許第3,725,067号、特開昭59-99437号、同58-42045号、同59-162548号、同59-171956号、同60-33552号、同60-43659号、同60-172982号、同60-190779号、同61-189539号、同61-241754号、同63-16335110号、同62-157031号、Syntheses, 1981年40頁、同1984年122頁、同1984年894頁、特開昭49-53574号、英国特許1,410,846号、新実験化学講座14-III巻, 1585~1594頁 (1977)、丸善刊、Helv. Chem. Acta., 36巻, 75頁 (1953)、J. Am. Chem. Soc., 72巻, 2762頁 (1950)、Org. Synth., II巻, 395頁 (1943)、特開2000-53648等を参考にして、当業者ならば容易に合成することができる。

20 【0032】以下に本発明の一般式 (M-1) ~ (M-3) で表されるマゼンタカプラーの代表的な合成例を示す。

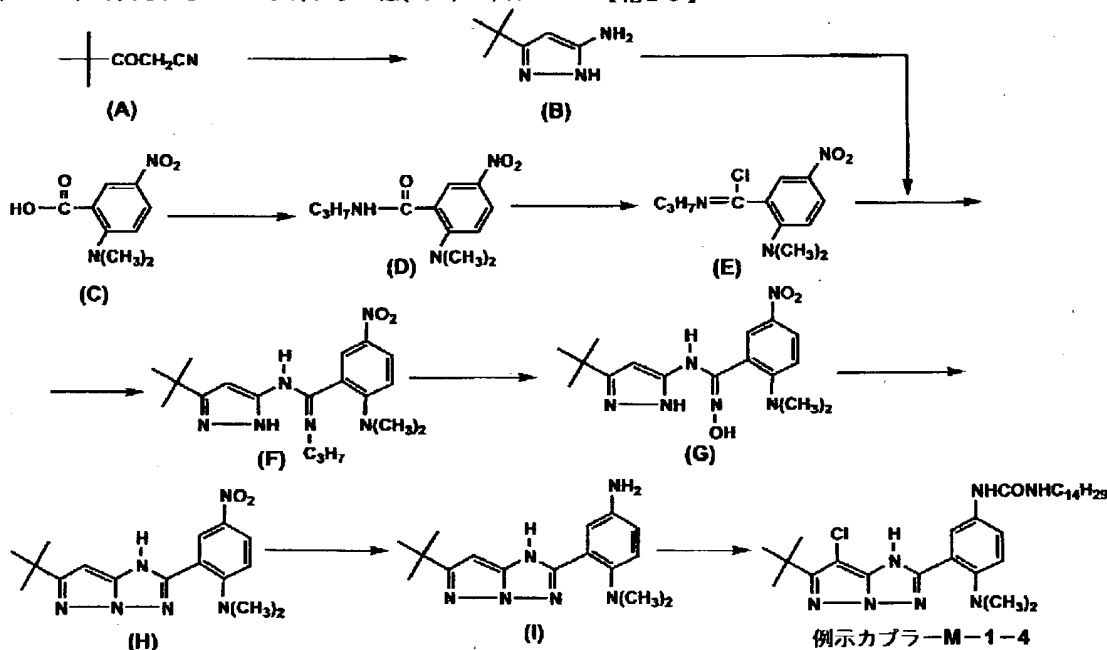
【0033】合成例1

(例示カプラーM-1-4の合成)

反応経路

【0034】

【化16】



【0035】化合物 (B) の合成

ビバロイルアセトニトリル300gにイソプロパノール400mlを加えて加熱撹拌した。これにヒドラジン水※50

※和物144gを滴下し、3時間加熱撹拌を行った。反応終了後、減圧下でイソプロパノールを200ml留去した。残留物に酢酸エチル1lと飽和食塩水とを加えて撹

17

拌した。しばらく放置した後に水層を除去し、飽和食塩水で酢酸エチル層を2回洗浄した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した後、残留物にn-ヘキサン1lを加えて結晶を析出させた。この結晶をろ取り、送風乾燥した。3-アミノ-5-ヒドロキシベンゾチアゾール 化合物 (B) を316g (94.6%) 得た。

#### 【0036】化合物(D)の合成

化合物(C) 21gに塩化チオニル25mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下で濃縮し、残留物にトルエン30mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物にトルエン80mlを加えてプロピルアミン17.8gを10分で滴下しさらに1時間攪拌した。飽和食塩水でトルエン層を洗浄し、このトルエンを減圧下で濃縮し、化合物(D) 23.8g (95.0%) を得た。

#### 【0037】化合物(F)の合成

化合物(D) 25.1gに塩化チオニル25mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下で濃縮し、残留物にトルエン30mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物(化合物(E))にトルエン200mlを加え、溶解した後氷水冷し、これに化合物(B) 13.9gをイソプロパノール30mlに溶解した溶液を15分で滴下し、さらに2時間攪拌した。トルエンを留去後、酢酸エチル200mlを加え、希塩酸でpH1~2とした。水層を重炭酸ナトリウム水溶液でpH7~8とし、酢酸エチル200mlを再び加え抽出し、さらに水洗した後、酢酸エチルを減圧下で濃縮し、化合物(F) 22.3g (60.0%) を得た。

#### 【0038】化合物(H)の合成

化合物(F) 37.2gにメタノール300mlを加え、さらにヒドロキシルアミン塩酸塩40.0g、酢酸ナトリウム60.0gを加え20時間加熱還流を行った。水1500mlにあげ析出した結晶をろ過、乾燥し、化合物(G) 20.4g (59.0%) を得た。これをジメチルアセトアミド(DMAc) 50mlに溶か

18

し、氷水で冷却して攪拌した。塩化メタンスルホニル 7.4gを加え、さらにピリジン11.1gを加えて30分間攪拌した。氷水浴をはずして室温で1時間攪拌の後、メタノール50mlを加え3時間還流した。反応混合物に酢酸エチル300mlと水200mlを加えて抽出し、有機層をさらに水洗した。減圧下で濃縮し、化合物(H) 13.5g (70.0%) を得た。

#### 【0039】化合物(I)の合成

化合物(H) 32.8gをテトラヒドロフラン(THF) 350mlに溶解した溶液にパラジウム炭素触媒(Pd含有率5%、52%含水物) 3gを加え、水素ガス雰囲気中で6時間攪拌した。TLCで化合物(H)の消失を確認した後、セライトを用いてろ過後、減圧下で濃縮し、化合物(I) 28.3g (95.0%) を得た。

#### 【0040】例示化合物(M-1-4)の合成

化合物(I) 29.8gに、THF150ml及びテトラデシルイソシアネート26.3gを加え、5時間加熱還流した。反応液を減圧下で濃縮し、THF50ml/メタノール100mlに溶解し、N-クロロスクシンイミド20.0gを添加し30分攪拌した。続いて、アスコルビン酸17.6g、トリエチルアミン10.1gを加えて2時間攪拌し、反応液を減圧下で濃縮した。酢酸エチル200mlを加えて、有機層を水洗した後、溶媒の酢酸エチルを減圧下で留去し、得られた残留物をアセトニトリルから再結晶することで、白色固体の例示化合物(M-1-4) 43.4g (76.0%) を得た。

【0041】同定はMASS及びNMRスペクトルで行い、例示化合物M-1-4であることを確認した。

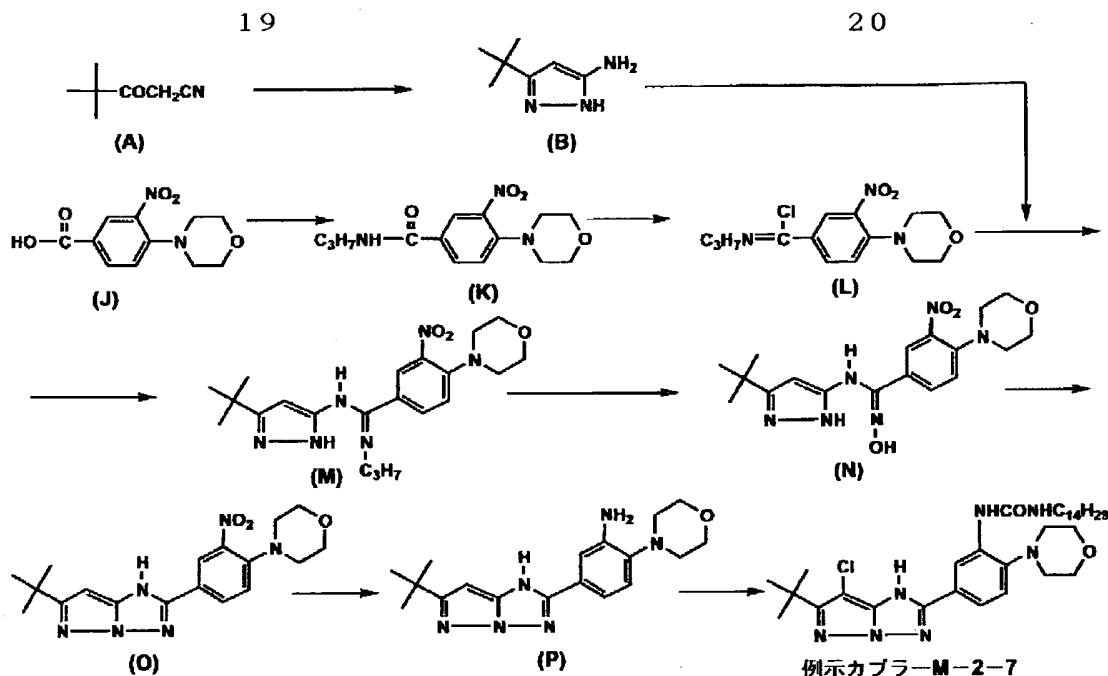
#### 【0042】合成例2

(例示カプラーM-2-7の合成)

#### 反応経路

#### 【0043】

#### 【化17】



## 【0044】化合物(K)の合成

化合物(J) 25 gに塩化チオニル25 mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下に濃縮し、残留物にトルエン30 mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物にトルエン80 mlを加えプロピルアミン17.8 gを10分で滴下しさらに1時間攪拌した。飽和食塩水でトルエン層を洗浄し、このトルエンを減圧下で濃縮し、化合物(K) 28.1 g (96.0%)を得た。

## 【0045】化合物(M)の合成

化合物(K) 29.3 gに塩化チオニル25 mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下に濃縮し、残留物にトルエン30 mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物(化合物(L))にトルエン200 mlを加え、溶解した後氷水冷し、これに化合物(B) 13.9 gをイソプロパノール30 mlに溶解した溶液を15分で滴下し、さらに2時間攪拌した。トルエンを留去後、酢酸エチル200 mlを加え、希塩酸でpH1~2とした。水層を重炭酸ナトリウム水溶液でpH7~8とし、酢酸エチル200 mlを再び加え抽出し、さらに水洗した後、酢酸エチルを減圧下で濃縮し、化合物(M) 26.9 g (65.0%)を得た。

## 【0046】化合物(O)の合成

化合物(M) 41.4 gにメタノール300 mlを加え、さらにヒドロキシルアミン塩酸塩40.0 g、酢酸ナトリウム60.0 gを加え20時間加熱還流を行った。水1500 mlにあげ析出した結晶をろ過、乾燥し、化合物(N) 23.3 g (60.0%)を得た。これをDMAc50 mlに溶かし、氷水で冷却して攪拌した。塩化メタンスルホニル7.4 gを加え、さらにピリジン11.1 gを加えて30分間攪拌した。氷水浴を\*50

\*ずして室温で1時間攪拌の後、メタノール50 mlを加え3時間還流した。反応混合物に酢酸エチル300 mlと水200 mlを加えて抽出し、有機層をさらに水洗した。減圧下に濃縮し、化合物(O) 16.6 g (75.0%)を得た。

## 【0047】化合物(P)の合成

化合物(O) 37.0 gをTHF350 mlに溶解した溶液にパラジウム炭素触媒(Pd含有率5%、52%含水物) 3 gを加え、水素ガス雰囲気下で6時間攪拌した。TLCで化合物(H)の消失を確認した後、セライトを用いてろ過後、減圧下に濃縮し、化合物(P) 32.3 g (95.0%)を得た。

## 【0048】例示化合物(M-2-7)の合成

化合物(P) 34.0 gに、THF150 ml及びテトラデシルイソシアネート26.3 gを加え、5時間加熱還流した。反応液を減圧下濃縮し、THF50 ml/メタノール100 mlに溶解し、N-クロロスクシンイミド20.0 gを添加し30分攪拌した。続いて、アスコルビン酸17.6 g、トリエチルアミン10.1 gを加えて2時間攪拌し、反応液を減圧下濃縮した。酢酸エチル200 mlを加えて、有機層を水洗した後、溶媒の酢酸エチルを減圧下で留去し、得られた残留物をアセトニトリルから再結晶することで、白色固体の例示化合物(M-2-7) 45.4 g (74.0%)を得た。

【0049】同定はMASS及びNMRスペクトルで行い、例示化合物M-2-7であることを確認した。

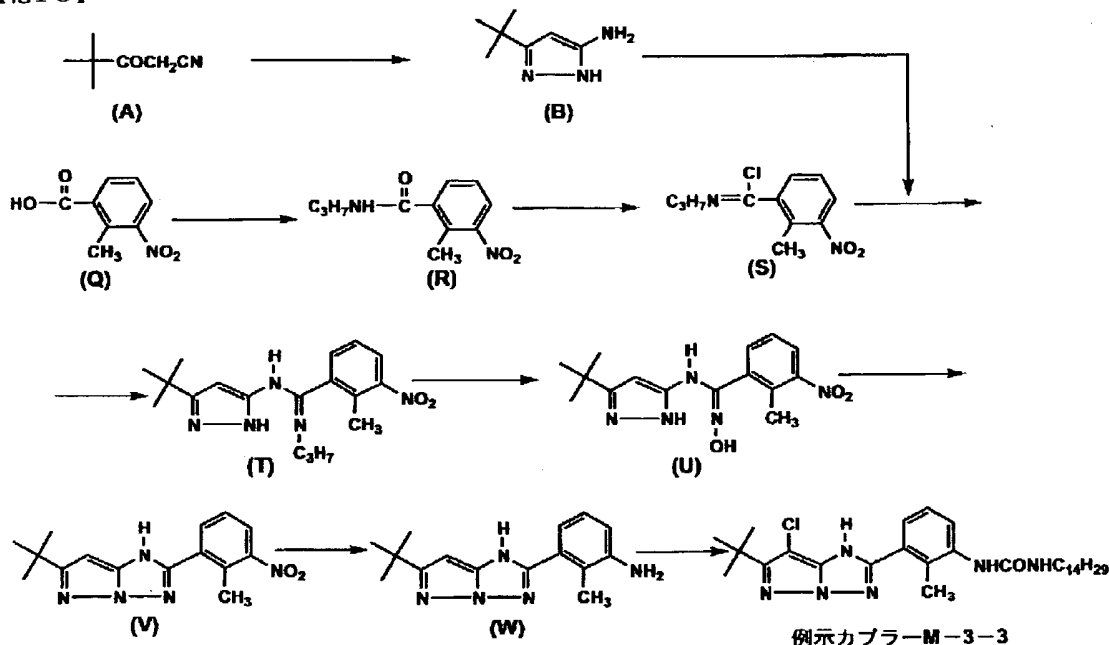
## 【0050】合成例3

(例示カプラーM-3-3の合成)

反応経路

【0051】

【化18】



## 【0052】化合物(R)の合成

化合物(Q) 18.1 gに塩化チオニル25 mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下に濃縮し、残留物にトルエン30 mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物にトルエン80 mlを加えプロピルアミン11.8 gを10分で滴下しさらに1時間攪拌した。飽和食塩水でトルエン層を洗浄し、このトルエンを減圧下で濃縮し、化合物(R) 22.2 g (100%)を得た。

## 【0053】化合物(T)の合成

化合物(R) 37.2 gに塩化チオニル25 mlを加えて3時間に還流した。次いで減圧下に濃縮し、残留物にトルエン30 mlを加えて、さらに減圧下で濃縮した。残留物にトルエン200 mlを加え、溶解した後氷水冷却し、これに化合物(B) 13.9 gをイソプロパノール30 mlに溶解した溶液を15分で滴下し、さらに2時間攪拌した。トルエンを留去後、酢酸エチル200 mlを加え、希塩酸でpH 1~2とした。水層を重炭酸ナトリウム水溶液でpH 7~8とし、酢酸エチル200 mlを再び加え抽出し、さらに水洗した後、酢酸エチルを減圧下で濃縮し、化合物(T) 15.3 g (64.0%)を得た。

## 【0054】化合物(V)の合成

化合物(T) 24.0 gにメタノール300 mlを加え、さらにヒドロキシルアミン塩酸塩40.0 g、酢酸ナトリウム60.0 gを加え40時間加熱還流を行った。水1500 mlにあげ析出した結晶をろ過、乾燥し、化合物(U) 13.7 g (40.0%)を得た。これをDMAC 50 mlに溶かし、氷水で冷却して攪拌した。塩化メタンスルホニル5.0 gを加え、さらにピリ\*50

\*ジン11.1 gを加えて30分間攪拌した。氷水浴をはずして室温で1時間攪拌の後、メタノール50 mlを加え3時間還流した。反応混合物に酢酸エチル300 mlと水200 mlを加えて抽出し、有機層をさらに水洗した。減圧下で濃縮し、化合物(V) 4.3 g (36.0%)を得た。

## 【0055】化合物(W)の合成

化合物(V) 29.9 gをTHF 350 mlに溶解した溶液にパラジウム炭素触媒(Pd含有率5%、52%含水物) 3 gを加え、水素ガス雰囲気中で6時間攪拌した。TLCで化合物(H)の消失を確認した後、セライトを用いてろ過後、減圧下で濃縮し、化合物(W) 25.6 g (95.0%)を得た。

## 【0056】例示化合物(M-3-3)の合成

化合物(W) 26.9 gに、THF 150 ml及びテトラデシルイソシアネート26.3 gを加え、5時間加熱還流した。反応液を減圧下で濃縮し、THF 50 ml/メタノール100 mlに溶解し、N-クロロスクシンイミド20.0 gを添加し30分攪拌した。続いて、アスコルビン酸17.6 g、トリエチルアミン10.1 gを加えて2時間攪拌し、反応液を減圧下で濃縮した。酢酸エチル200 mlを加えて、有機層を水洗した後、溶媒の酢酸エチルを減圧下で留去し、得られた残留物をアセトニトリルから再結晶することで、白色固体の例示化合物(M-3-3) 30.4 g (56.0%)を得た。

【0057】同定はMASS及びNMRスペクトルで行い、例示化合物M-3-3であることを確認した。

【0058】本発明においては、本発明のマゼンタカラーを含有するハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔A〕

で表される化合物および一般式〔B〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1種が含有されることが好ましい。

【0059】前記一般式〔A〕において、R<sub>21</sub>で表されるアルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも、分岐でもよい。

【0060】R<sub>21</sub>で表されるアリール基としてはフェニル基が好ましい。R<sub>21</sub>で表される複素環としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジル基、2-ベンゾチアゾリル基 10

等が挙げられる。  
【0061】また、R<sub>21a</sub>、R<sub>21b</sub>及びR<sub>21c</sub>でそれぞれ表される一価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。R<sub>21</sub>としては水素原子、アルキル基が好ましい。

【0062】R<sub>22</sub>～R<sub>26</sub>でそれぞれ表されるベンゼン環に置換可能な基としては、特に制限はないが、代表的にはアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニ 20  
ル、シクロアルキル基等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複

素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アシルオキシ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0063】R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>の各々としては水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアシルアミノ基が好ましく、R<sub>24</sub>としてはアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基が好ましい。またR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>は互いに閉環し5員又は6員環を形成してもよく、その時のR<sub>24</sub>はヒドロキシ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基が好ましい。またR<sub>21</sub>とR<sub>22</sub>が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。更にまた、R<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>が閉環して5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR<sub>21</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。

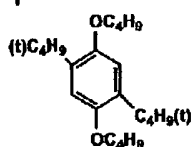
【0064】以下に一般式〔A〕で表される化合物の具体例を示す。

【0065】

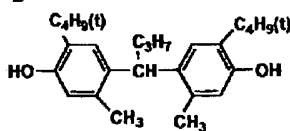
【化19】

25

I-1

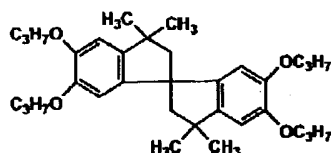


I-2

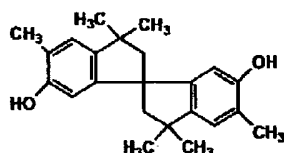


26

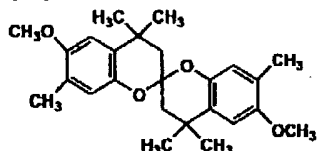
I-3



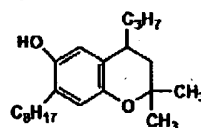
I-4



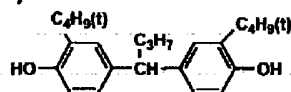
I-5



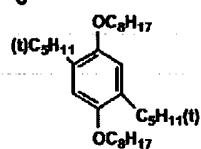
I-6



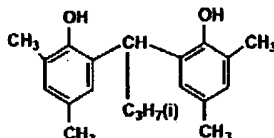
I-7



I-8



I-9



【0066】以上の具体例の他に、前記一般式〔A〕で表される化合物の具体例としては、特開昭60-262159号公報の第11頁～13頁に記載された例示化合物A-1～A-28、同61-145552号公報の第8頁～10頁に記載された例示化合物PH-1～PH-29、特開平1-306846号公報の第6頁～7頁に記載された例示化合物B-1～B-21、同2-958号公報の第10頁～18頁に記載された例示化合物I-1～I-13、I'-1～I'-8、II-1～II-12、II'-1～II'-21、III-8～III-14、IV-1～IV-24、V-13～V-17、同3-39956号公報の第10頁～11頁に記載された例示化合物II-1～II-33等を挙げることができる。

【0067】次に、前記一般式〔B〕において、R<sub>31</sub>は脂肪族基又は芳香族基を表すが、好ましくはアルキル基、アリール基、複素環基であり、最も好ましくはアリール基である。Yが窒素原子と共に形成する複素環とし\*

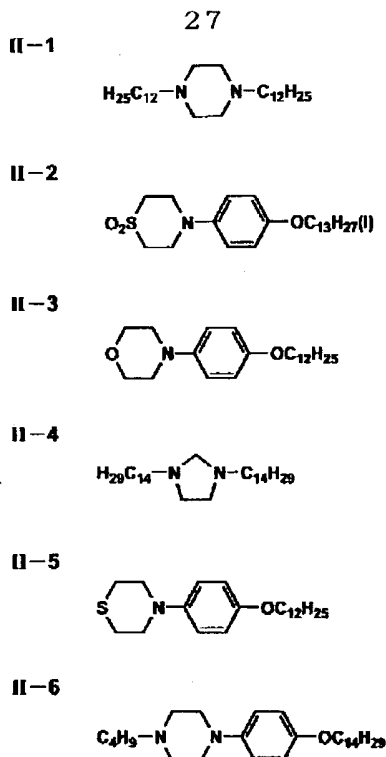
ては、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオン環、ピロリジン環等が挙げられる。

【0068】以下に一般式〔B〕で表される化合物の具体例を示す。

【0069】

【化20】

40



【0070】以上の具体例の他に、前記一般式〔B〕で表される化合物の具体例としては、特開平2-167543号公報の第8頁～11頁に記載された例示化合物B-1～B-65、特開昭63-95439号公報の第4頁～7頁に記載された例示化合物(1)～(120)等を挙げることができる。

【0071】前記一般式〔A〕又は〔B〕で表される化合物の添加量は、本発明のマゼンタカプラーに対して5～500モル%が好ましく、より好ましくは20～200モル%である。上記の範囲内であれば上記化合物は2種以上併用することもできる。

【0072】本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーと、前記一般式〔A〕又は〔B〕で表される化合物(色素画像安定化剤)は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に該色素画像安定化剤を用いてもよい。

【0073】本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーは、通常ハロゲン化銀当たり $1 \times 10^{-3} \text{mol}$ ～ $8 \times 10^{-1} \text{mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{mol}$ ～ $8 \times 10^{-1} \text{mol}$ の範囲で用いることができる。

【0074】本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することができる。

【0075】本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーを感光材料層中に含有させるためには、従来の方法、例えば公知のジブチルフタレー

ト、トリクレジルホスフェート等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、酢酸エチル等の如き低沸点溶媒の混合液或いは低沸点溶媒のみの溶媒に一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーをそれぞれ単独で、或いは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサー又はコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加する方法を採用することができる。又、上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0076】本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラーは、高沸点溶媒と前記分散法によりそれぞれ別々に分散させてハロゲン化銀乳剤に添加してもよいが、両化合物を同時に溶解せしめ、分散し、乳剤に添加する方法が好ましい。

【0077】前記高沸点溶媒の添加量は、本発明の一般式(M-1)～(M-3)で表されるマゼンタカプラー1gに対して好ましくは0.01～10g、更に好ましくは0.1～3.0gの範囲である。

【0078】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0079】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0080】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。カラー写真感光材料の乳剤層にはカプラーが用いられる。

【0081】更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリング反応により現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0082】また、本発明の感光材料には、色素画像の劣化を防止する目的で画像安定剤及び紫外線吸収剤を用いることができる。

【0083】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等をもちいることができる。

【0084】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0085】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0086】実施例1

紙支持体の片面にポリエチレンを、もう一方の面に酸化チタンを含有するポリエチレンをラミネートした支持体\*

\*上に、以下の表1、表2に示す構成の各層を酸化チタンを含有するポリエチレン層の側に塗設し、多層カラー写真感光材料試料100を作製した。

【0087】

【表1】

層	構 成	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.00
第6層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(UV-1) 紫外線吸収剤(UV-2) 紫外線吸収剤(UV-3) ステイン防止剤(HQ-1) DNP PVP イラジエーション防止染料(AIC-1)	0.40 0.10 0.04 0.16 0.01 0.20 0.03 0.02
第5層 (赤感層)	ゼラチン 赤感性塩臭化銀乳剤(Em-R) シアンカプラー(EC-1) シアンカプラー(EC-2) 色素画像安定化剤(ST-1) ステイン防止剤(HQ-1) HBS-1 DDP	1.30 0.21 0.24 0.08 0.20 0.01 0.20 0.20
第4層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(UV-1) 紫外線吸収剤(UV-2) 紫外線吸収剤(UV-3) ステイン防止剤(HQ-1) DNP	0.94 0.28 0.09 0.38 0.03 0.40

【0088】

※ ※【表2】

層	構 成	添加量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )
第3層 (緑感層)	ゼラチン	1.40
	緑感性塩臭化銀乳剤(E <sub>m</sub> -6)	0.17
	マゼンタカプラー(EM-1)	0.75*
	DNP	0.20
	イラジエーション防止染料(AI <sub>m</sub> -1)	0.01
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.06
第1層 (青感層)	防霉剤(F-1)	0.002
	ゼラチン	1.20
	青感性塩臭化銀乳剤(E <sub>m</sub> -B)	0.26
	イエローカプラー(EY-1)	0.80
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.30
	色素画像安定化剤(ST-2)	0.20
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.02
	イラジエーション防止染料(AI <sub>Y</sub> -1)	0.01
支持体	DNP	0.20
	ポリエチレンラミネート紙	

\*ミリモル/ $\text{m}^2$ 

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

【0089】塗布液は下記の如く調製した。

第1層塗布液

イエローカプラー(EY-1) 26.7g、色素画像安定化剤(ST-1) 10.0g、色素画像安定化剤(ST-2) 6.67g、ステイン防止剤(HQ-1) 0.67g及び高沸点有機溶媒(DNP) 6.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-2)水溶液7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカプラー分散液を作製した。

【0090】この分散液を下記に示す青感性ハロゲン化銀乳剤(銀8.67g含有)と混合し、更にイラジエーション防止染料(AI<sub>Y</sub>-1)を加え第1層塗布液を調製した。

【0091】第2層～第7層塗布液も第1層塗布液と同様に調製した。又、硬膜剤として第2層及び第4層に(HH-1)を、第7層に(HH-2)を添加した。塗布助剤としては、界面活性剤(SU-1)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。

【0092】以下に前述の各層中に使用される化合物の構造式を示す。

【0093】

【化21】

COc1ccc(cc1)C(=O)Nc2c(=O)n(c3ccccc3)n(c4ccccc4)c2=OCC1=C(Cl)C(=C(C=C1)Cl)O.NC(=O)C(=O)C2=CC(=CC=C2)C(C3)CC3

EC-2

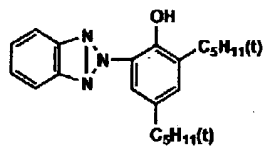
Chemical structure of EC-2, a chemical warfare agent. The structure shows a central benzene ring substituted with a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the para position and a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the ortho position. This central ring is connected via ether linkages to two phenyl rings. One phenyl ring is substituted with a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the para position. The other phenyl ring is substituted with a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the para position and a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the ortho position. The central benzene ring is also substituted with a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the para position and a  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$  group at the ortho position.

Oc1cc(Cc2ccc(C)cc2)ccc1C(=O)Oc3ccc(C)cc3CCN(CC)COCc1ccc(C)cc1

EM-1

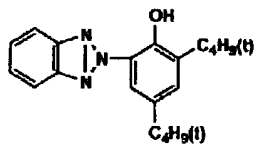
Cc1c(Cl)c2c(c1)[nH]c3nnc3c2C(C)COC(=O)CCNC(=O)C(C)(C)Oc4ccc(cc4)C

※ ※【化23】

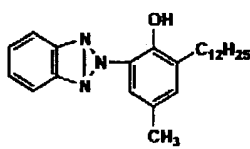
35  
UV-1

36

UV-2



UV-3



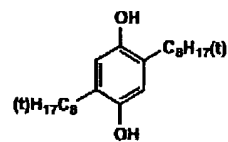
DOP ジオクチルフタレート

DNP ジノニルフタレート

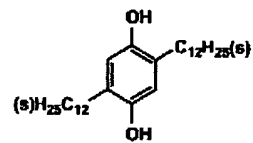
DIDP ジイソデシルフタレート

PVP ポリビニルピロリドン

HQ-1

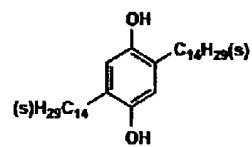


HQ-2

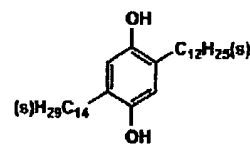


【0096】

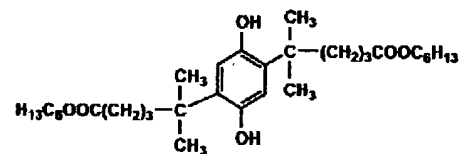
\* \* 【化24】

37  
HQ-3

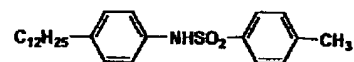
HQ-4



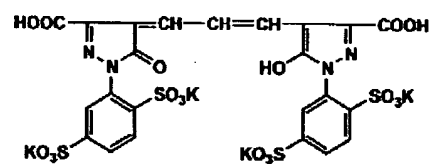
HQ-5



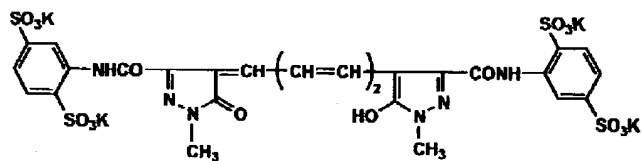
HBS-1



AIM-1



AIC-1

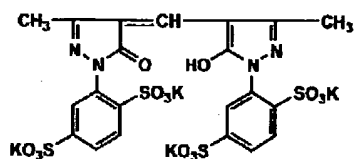


【0097】

【化25】

AIY-1

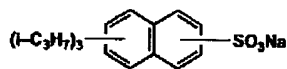
39



40

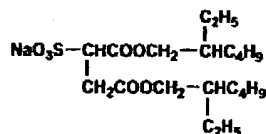
\*【0098】第1層、第3層、第5層に使用したハロゲン化銀乳剤は以下の通りである。尚、各乳剤で使用した化学増感剤、安定剤及び増感色素も以下に示す。  
【0099】

SU-1

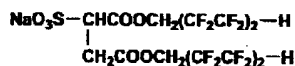


10

SU-2

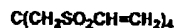


SU-3

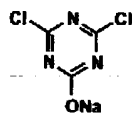


20

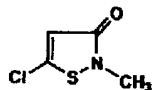
HH-1



HH-2



F-1



30

\*

青感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-B)

平均粒径0.85μm、変動係数=0.07、塩化銀含有率99.5モル%の

単分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム

0.8mg/モルAgX

塩化金酸

0.5mg/モルAgX

安定剤 STAB-1

6×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

増感色素 BS-1

4×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

増感色素 BS-2

1×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

緑感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-G)

平均粒径0.43μm、変動係数=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の

単分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム

1.5mg/モルAgX

塩化金酸

1.0mg/モルAgX

安定剤 STAB-1

6×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

増感色素 GS-1

4×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

赤感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-R)

平均粒径0.50μm、変動係数=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の

単分散立方体塩臭化銀乳剤

チオ硫酸ナトリウム

1.8mg/モルAgX

42

2.0mg/モルAgX  
6×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX  
1×10<sup>-4</sup>モル/モルAgX

\* \* 【化26】

Clc1ccc2c(c1)[nH+]c(s2)C=CN(CS(=O)(=O)O)C(=O)N3C=CC=C(Cl)C=C3S[S+]1=C(C=C2C=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3)C=C4C5=CC=CC=C5N(C4)C6=CC=CC=C6.[O-]S(=O)(=O)CC[N+](=O)(=O)C7=CC=CC=C7>>[S+]1=C(C=C2C=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3)C=C4C5=CC=CC=C5N(C4)C6=CC=CC=C6.[O-]S(=O)(=O)CC[N+](=O)(=O)C7=CC=CC=C7C1=CC=C(C=C1)c2cc3c(cc2)oc(=O)c3[n+]([O-])S(=O)(=O)C=C(C)C=C4C5=CC=CC=C5O4CC1(C)C=C(C=C1C=C2C3=CC=CC=C3S2[N+]2=CC=CC=C2CC)C=C3C4=CC=CC=C4S4[N+]4=CC=CC=C4CC.[Br-]CC(=O)Nc1ccccc1N2C(=S)NN2

【0102】  
【化27】

CC(C)(C)c1c(Cl)c2n[nH]c2n1C(C)CNCCNC(=O)C(C)Oc3ccc(cc3)C5H11(I)C5H11(I)

【0103】このようにして作製した各試料を、常法に ★に従って処理を行った。  
従って緑色光によってウェッジ露光後、下記の処理工程★50 【0104】

43

44

処理工程	温 度	時 間
発色現像	35.0±0.3℃	45秒
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒
安定化	30~34℃	90秒
乾 燥	60~80℃	60秒

各処理液の組成を以下に示す。尚、各処理液の補充量は \*【0105】  
カラー写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり80mlである。 \*

発色現像液	タンク液	補充液
純水	800ml	800ml
トリエタノールアミン	10g	18g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g	9g
塩化カリウム	2.4g	—
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1.0g	1.8g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.4g	8.2g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン 酸誘導体)	1.0g	1.8g
炭酸カリウム	27g	27g

水を加えて全量を1000mlとし、タンク液において 20×60に調整する。  
はpHを10.10に、補充液においてはpHを10. \* 【0106】

漂白定着液(タンク液と補充液は同一)	
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml

水を加えて全量を1000mlとし、炭酸カリウム又は ★【0107】  
氷酢酸でpHを5.7に調整する。 ★

安定化液(タンク液と補充液は同一)	
5-クロル-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1.0g
エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
水酸化アンモニウム(20%水溶液)	3.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	1.5g

水を加えて全量を1000mlとし、硫酸又は水酸化カリウムでpHを7.0に調整する。

【0108】連続処理後の試料を用いて以下の評価を行った。

《Dmax》最大発色濃度を測定した。

【0109】《耐光性》得られた試料を太陽光で18日間照射し、初濃度1.0における色素画像の残存率(%)を求めた。

《色再現性》カラーネガフィルム(コニカカラーLV-400:コニカ株式会社製)とカメラ(コニカFT-1

MOTOR:コニカ株式会社製)を用いてマクベス社製カラーチェッカーを撮影した。続いてカラーネガ現像処理(CNK-4:コニカ株式会社製)を行い、得られたネガ像をコニカカラープリンターCL-P2000

☆(コニカ株式会社製)を用いて上記試料No.100~120に82mm×117mmの大きさにプリントし、実技プリントを得た。プリントの際のプリンター条件は、カラーチェッカー上の灰色がプリント上で灰色になるように各試料ごとに設定を行った。

40

【0110】得られた実技プリントについて、色再現性を20人により目視で五段階評価した。評価の点数は以下の通りである:

評価5:20人中、18~20人の人間が色再現性を良好と評価した場合

評価4:20人中、14~17人の人間が色再現性を良好と評価した場合

評価3:20人中、10~13人の人間が色再現性を良好と評価した場合

50

評価2：20人中、6～9人の人間が色再現性を良好と  
評価した場合

\*【0111】これらの結果を表3に示す。

【0112】

評価1：20人中、0～5人の人間が色再現性を良好と  
評価した場合。

【表3】

\*

試料 No.	使用マゼンタカプラー	色素画像安定化剤	D <sub>max</sub>	耐光性 (残存率%)	色再現性	備考
100	EM-1	—	2.2	22	3	比較
101	EM-2	—	1.6	45	3	比較
102	M-1-1	—	2.4	53	5	本発明
103	M-1-3	—	2.48	57	5	本発明
104	M-1-4	—	2.56	62	5	本発明
105	M-1-9	—	2.53	59	5	本発明
106	M-1-11	—	2.55	61	5	本発明
107	M-2-1	—	2.2	54	5	本発明
108	M-2-3	—	2.55	60	5	本発明
109	M-2-5	—	2.52	57	5	本発明
110	M-2-7	—	2.56	60	5	本発明
111	M-3-1	—	2.53	57	5	本発明
112	M-3-3	—	2.56	61	5	本発明
113	M-3-5	—	2.56	54	5	本発明
114	M-3-15	—	2.55	58	5	本発明
115	EM-1	I-2(1)+ II-2(1)	2.19	50	3	比較
116	M-1-12	I-2(1)	2.54	73	5	本発明
117	M-2-6	II-2(1)	2.55	74	5	本発明
118	M-1-6	I-2(1)+ II-2(1)	2.54	79	5	本発明
119	M-2-9	I-2(1)+ II-2(1)	2.55	80	5	本発明
120	M-3-4	I-2(1)+ II-2(1)	2.56	82	5	本発明

\*：括弧内の数字はカプラーに対するモル比を表す。

【0113】表3から明らかなように、本発明のマゼン  
タカプラー（一般式（M-1）～（M-3）で表される  
マゼンタカプラー）を用いた試料102～114は、比  
較カプラーを用いた試料100、101に比して発色

性、耐光性および色再現性に優れていることがわかる。  
【0114】また、本発明の一般式〔A〕または〔B〕  
で表される化合物（色素画像安定化剤）を併用した場合※

※において、本発明のマゼンタカプラーから得られる画像  
は、さらに優れた耐光性が得られることがわかる。

【0115】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるハ  
ロゲン化銀カラー写真感光材料は、色再現性、発色性に  
優れ、しかもマゼンタ色素画像の光堅牢性が著しく改良  
され、優れた効果を有する。